

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-231780

3,414,083

(43)Date of publication of application : 10.09.1996

(51)Int.Cl. C08L 23/02
 C08L 23/18
 C08L 25/12
 C08L 25/12
 C08L 35/00
 G02B 1/04
 // B60J 1/00

(21)Application number : 07-298693

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 16.11.1995

(72)Inventor : DOI TORU
INOUE HIROSHI

(30)Priority

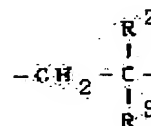
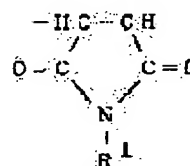
Priority number : 06296612 Priority date : 30.11.1994 Priority country : JP

(54) RESIN COMPOSITION AND ITS USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition having excellent transparency, optical properties such as low birefringence, heat resistance and mechanical properties, useful as an optical lens or a window material for a car, etc., by comprising a specific maleimide/olefin copolymer and an acrylonitrile/styrene copolymer.

CONSTITUTION: The objective resin composition is composed of (A) 1-99 wt.% a maleimide/olefin copolymer (e.g., N-methylmaleimide/isobutene copolymer) comprising 40-60mol% constituting component of formula I (R¹ is H or a 1-6C alkyl) and 60-40mol% constituting component of formula II (R² and R³ are same as R¹) and having a number-average molecular weight of 1 × 10³-5 × 10⁶ and (B) 99-1wt.% an acrylonitrile/styrene copolymer containing 21-45wt.% acrylonitrile unit.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3414083
[Date of registration]	04.04.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3414083号

(P3414083)

(45)発行日 平成15年6月9日(2003.6.9)

(24)登録日 平成15年4月4日(2003.4.4)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 L 23/02

C 0 8 L 23/02

B 6 0 J 1/00

B 6 0 J 1/00

H

C 0 8 L 25/12

C 0 8 L 25/12

35/00

35/00

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-298693

(22)出願日 平成7年11月16日(1995.11.16)

(65)公開番号 特開平8-231780

(43)公開日 平成8年9月10日(1996.9.10)

審査請求日 平成12年9月22日(2000.9.22)

(31)優先権主張番号 特願平6-296612

(32)優先日 平成6年11月30日(1994.11.30)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(73)特許権者 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 土井 亨

三重県四日市市羽津乙129

(72)発明者 井上 洋

三重県四日市市山城町1781

審査官 三谷 祥子

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

C08L 1/00 - 101/16

G02B 1/04

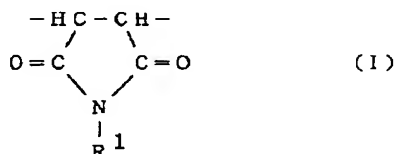
B60J 1/00

(54)【発明の名称】 樹脂組成物およびその用途

(57)【特許請求の範囲】

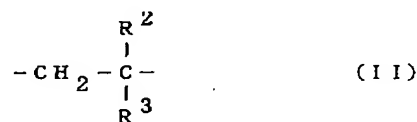
【請求項1】 a) 下記に示す構成成分(I)が40~60モル%、構成成分(II)が60~40モル%であり、数平均分子量が 1×10^3 以上 5×10^6 以下であるマレイミド・オレフィン共重合体1~99重量%、b) アクリロニトリル単位を21~45重量%含むアクリロニトリル・スチレン共重合体99~1重量%からなることを特徴とする樹脂組成物。

【化1】



(R¹は水素または炭素数1~6のアルキル基を示す)

【化2】



(R²およびR³は各々水素または炭素数1~6のアルキル基を示す)

【請求項2】 請求項1に記載の樹脂組成物からなる光学部品。

【請求項3】 請求項1に記載の樹脂組成物からなる自動車用ウインド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、マレイミド・オレフィン系共重合体およびアクリロニトリル・スチレン共

重合体からなる透明性および低複屈折など光学特性に優れ、かつ耐熱性および機械特性に優れた相溶性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネートは耐熱性に優れた透明性プラスチックであり、ヘッドライトレンズなどの自動車部品、電気・電子部品、医療部品、住宅資材など多方面の用途に用いられている。特に最近では、コンパクトディスク基板、光学レンズなどの光学材料、或いはデザイン性および軽量化の目的で自動車用ウインド材料として検討されてきている。しかしながら、ポリカーボネートは屈折率の波長依存性が大きく、また、複屈折が大きいため光学用途などでは使用に制限を受ける場合がある。また、ポリカーボネートを自動車用ウインドとして用いた場合、複屈折が大きいため視野のゆがみや歪みが起こりやすいという大きな問題がある。また、ポリカーボネートは剛性が低い、表面硬度が低く傷つきやすいなどの多くの問題を抱えているのが現状である。

【0003】アクリロニトリル・スチレン共重合体は安価な透明性樹脂として、電気器具、車両部品、文具・雑貨など多くの分野で幅広く使用されている。しかしながら、アクリロニトリル・スチレン共重合体も複屈折が大きく、ポリカーボネートと同様の問題があるため光学部品としてはあまり用いられていない。また、アクリロニトリル・スチレン共重合体は耐熱性が低いため、自動車用ウインドとしての使用についても問題がある。アクリロニトリル・スチレン共重合体の耐熱性を改良する目的で、マレイミド類との共重合が検討されている。しかしながら、マレイミド類との共重合体は脆く、機械的な特性に問題がある。また、得られる共重合体が着色するという問題があった。

【0004】また、米国特許第4,374,951号には、アクリロニトリル・スチレン共重合体とスチレン・フェニルマレイミドからなる相溶性組成物が示されている。しかし、この組成物は、アクリロニトリル・スチレン共重合体の耐熱性は改善されるものの、得られる組成物が着色する、脆くなるといった問題点があった。

【0005】一方、マレイミド・オレフィン系共重合体は良好な透明性、高い耐熱性および優れた機械強度を有する材料であるが、さらなる複屈折の低減が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光学特性、耐熱性および機械特性に優れた樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

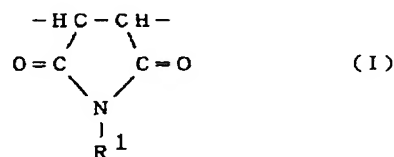
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題に鑑み鋭意検討した結果、マレイミド・オレフィン系共重合体および特定の組成からなるアクリロニトリル・スチレン共重合体からなる樹脂組成物が相溶性となり、か

つ複屈折を低減する効果があり、上記目的を満たすことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、a)下記に示す構成成分(I)が40～60モル%、構成成分(II)が60～40モル%であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が 1×10^3 以上 5×10^6 以下であるマレイミド・オレフィン共重合体1～99重量%、b)アクリロニトリル単位を21～45重量%含むアクリロニトリル・スチレン共重合体99～1重量%からなることを特徴とする樹脂組成物およびその用途に関するものである。

【0009】

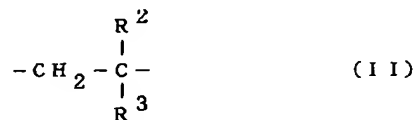
【化3】



【0010】(R¹は水素または炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0011】

【化4】



【0012】(R²およびR³は各々水素または炭素数1～6のアルキル基を示す)

以下、本発明について詳細に説明する。

【0013】上記の構成成分(I)と構成成分(II)からなるマレイミド・オレフィン共重合体は、例えば、マレイミド類とオレフィン類とのラジカル共重合反応により得ることができる。構成成分(I)を与える化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-プロピルマレイミド、N-i-プロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-i-ブチルマレイミド、N-s-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-n-ペンチルマレイミド、N-n-ヘキシルマレイミド、N-シクロプロピルマレイミド、N-シクロブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類が例示され、耐熱性、機械特性および透明性の点から特にN-メチルマレイミドが好ましい。さらに、これら化合物は1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0014】構成成分(II)を与える化合物としては、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン等のオレフィン類が例示でき、このうち耐熱性、機械特性および透明性の点から特にイソブテンが好ましい。また、これら化合物は1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0015】構成成分(I)の含有量は、共重合体全体の40～60モル%であり、耐熱性および機械特性の点から45～55モル%が好ましい。構成成分(I)が60モル%を越える場合には得られる組成物は脆くなり、40モル%未満の場合では得られる組成物の耐熱性が低下するため好ましくない。

【0016】これらモノマーの重合は公知の重合法、例えば塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法および乳化重合法のいずれもが採用可能である。得られる組成物の透明性、色調の点から特に沈殿重合法が好ましい。

【0017】重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物、または、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-ブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等のアゾ系開始剤が挙げられる。

【0018】溶液重合法において使用可能な溶媒としては、ベンゼン、シクロヘキサン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。特に、沈殿重合に用いる溶媒としては、芳香族系溶媒とアルコールの混合溶媒が好ましい。

【0019】重合温度は、開始剤の分解温度に応じて適宜設定することができるが、一般的には40～150℃の範囲で行うことが好ましい。

【0020】上述のマレイミド・オレフィン共重合体は、無水マレイン酸とオレフィン類との共重合により得られる樹脂をアンモニア、アルキルアミン等を用いて、後イミド化することによっても得ることができる。

【0021】このような後イミド化反応は、例えば、無水マレイン酸・イソブテン共重合体を熔融状態またはメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール溶媒、ベンゼン、トルエンなどの芳香族溶媒等に溶解あるいは分散させ、メチルアミンなどの一級アミンと100～350℃の温度で反応させることにより製造することができる。ここで、生成する共重合体の数平均分子量(M_n)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めることができる。マレイミド・オレフィン共重合体の分子量は 1×10^3 以上 5×10^6 以下、特に機械特性と成形性のバランスの点から 1×10^4 以上 1×10^6 以下のものが好ましい。分子量が 5×10^6 を越える場合には得られる組成物の成形性が悪くなり、 1×10^3 未満の場合には得られる組成物が脆くな

る傾向にある。

【0022】本発明で使用されるアクリロニトリル・スチレン共重合体のアクリロニトリル含量は組成全体の21～45重量%が好ましい。この範囲を外れるとマレイミド・オレフィン共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体との相溶性が低下するため、得られる組成物は不透明となり、また耐熱性も低下するため好ましくない。

【0023】本発明で用いるマレイミド・オレフィン共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体の割合は、1:99～99:1(重量%)、加工性と耐熱性のバランスの点から10:90～90:10(重量%)、特に50:50～90:10(重量%)が好ましい。マレイミド・オレフィン共重合体が1重量%未満の場合には得られる組成物の耐熱性が低下するため好ましくない。また、マレイミド・オレフィン共重合体が99重量%を越える場合は得られる組成物の加工温度が高くなり、アクリロニトリル・スチレン共重合体の熱劣化が起こるため好ましくない。また、いずれの場合も得られる樹脂組成物の複屈折が大きくなるため好ましくない。

【0024】ここで、本材料の複屈折の低減効果についてさらに説明する。複屈折を低減する目的で、負の複屈折を有するポリマーと正の複屈折を有するポリマーの相溶性ブレンドが提案されている(Polymer 26巻 1619ページ 1985年、機能材料 3月号 21ページ 1987年)。そして、アクリロニトリル・スチレン共重合体は負の複屈折を有することが知られており、マレイミド・スチレン共重合体も負の複屈折を有することが知られている(機能材料 3月号 21ページ 1987年)。従って、本発明の共重合体の組み合わせは上記概念にはあてはまらなないと考えられていた。ところが、本発明者らはマレイミド・オレフィン共重合体が正の複屈折を有することを見出し、かつ特定組成のアクリロニトリル含量を有するアクリロニトリル・スチレン共重合体と相溶し、お互いの複屈折を打ち消すことを見出した。

【0025】本発明の樹脂組成物には本発明の趣旨を超えない範囲で、その他のポリマー、安定剤、紫外線吸収剤、加工助剤、難燃剤、帯電防止剤等を添加することもできる。本発明の樹脂組成物は、射出成形、押出成形および射出圧縮成形など公知の成形方法で成形することができる。また、得られた成形体、シート、フィルムなどにシリコン系、アクリル系などのハードコート剤を用いてハードコーティングすることも可能である。また、反射防止コート等を行うこともできる。本発明のマレイミド・オレフィン共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体との組成物は、高い耐熱性、良好な透明性、小さい複屈折および優れた機械特性、特に高い剛性を有する材料であり、電気・電子分野、自動車分野、医療・食品分野など多くの用途に有用である。特に、透明性に優

れ、複屈折が小さく、また、組成比により屈折率および分散特性を制御できることから光学レンズ、コンパクトディスク基板などの光学部品として有用である。さらに、透明性に優れ、複屈折が小さく、歪みが起こりにくく、かつ剛性および耐熱性に優れることから自動車用ウインドとして有用である。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0027】生成ポリマーの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC；東ソー（株）製 HLC-802A）を用い、ポリスチレン換算により求めた。

【0028】生成ポリマーの組成は、主として元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により決定した。

【0029】得られた組成物のガラス転移温度は、DSC（セイコー電子工業（株）製 DSC200）を用いて、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。

【0030】熱変形温度は、ASTM D648（ $18.6\text{ kg}/\text{cm}^2$ ）に準拠し測定した。

【0031】曲げ強度および曲げ弾性率は、ASTM D790に準拠して測定した。

【0032】得られた組成物の黄色度は、JIS K5401に準拠し、厚さ 0.8 mm のプレス板を用いてカラーコンピュータ（スガ試験機（株）製）で評価した（反射法；反射板の三刺激値 x ； 79.44 、 y ； 82.22 、 z ； 94.51 ）。

【0033】屈折率およびアッペ数は、アッペ屈折率計を用いて測定した。複屈折は、射出成形板（厚み 1.2 mm ）を用い、入射角度 30° 、シングルパス複屈折値を測定した。

【0034】参考例 マレイミド・オレフィン共重合体の合成

攪拌機、窒素導入管、温度計および脱気管の付いた 30 l オートクレープに、N-メチルマレイミド 1.2 kg 、t-ブチルパーオキシネオデカノエート 8 g およびトルエンとメタノールの混合溶媒（ $1:1$ 重量比） 15 l を仕込み、窒素で数回パージした後、イソブテン 8.5 l を仕込み、 60°C で 6 時間反応を行った。得られた粒子を遠心分離後乾燥した。収量は 1.7 kg であった。

【0035】得られたポリマーの元素分析結果（C； 64.7 重量%、H； 7.8 重量%、N； 8.4 重量%）より、生成ポリマー中のマレイミド単位およびイソブテン単位は、それぞれ 50 モル%であった。得られたポリマーの分子量（ M_n ）は 95000 であった。

【0036】実施例1～2および比較例1～5

参考例で合成したN-メチルマレイミド・イソブテン共重合体と表1に記載のアクリロニトリル含量の異なるアクリロニトリル・スチレン共重合体をそれぞれ等量ずつ

振り混ぜ、2軸押出機ラボプラストミル（東洋精機社製）により、窒素下、混練押出しを行い、ペレットとした。得られたペレットのガラス転移温度を測定した。また、熱プレスにより厚さ 0.8 mm のシートを作成し、透明性を評価した。得られた結果を表1に示す。アクリロニトリル・スチレン共重合体のアクリロニトリル含量が $21\sim45$ モル%の間では、得られる組成物は単一のガラス転移温度を有し、透明性に優れる組成物が得られた。これは両者がこの範囲で相溶性であることを示している。これに対して、アクリロニトリル含量が 21 モル%未満および 45 モル%を越える場合には、得られる組成物は二つのガラス転移温度を有し、かつ得られる組成物は白濁した物であった。この範囲では両者が非相溶であることが判る。比較例5は、両者が非相溶であるにもかかわらず透明であるが、これは両者の屈折率が近くなるための見かけ上の現象であり、得られる組成物の耐熱性は低くなった。

【0037】実施例3～5および比較例6～7

参考例で合成したN-メチルマレイミド・イソブテン共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体（アクリロニトリル含量 30 モル%）を表2に示す組成で熔融混練し、ペレット化した後、射出成形し、得られた試験片について熱変形温度、曲げ強度、曲げ弾性率および黄色度を測定した。得られた結果を表2に示す。得られた組成物の熱変形温度は、マレイミド・オレフィン共重合体の増加とともに向上し、いずれも黄色度が低く、透明性に優れた組成物が得られた。これは両者がいずれの組成でも相溶していることを示す。得られた組成物は、良好な曲げ強度と高い曲げ弾性率を有し、機械特性に優れることがわかった。

【0038】また、N-メチルマレイミド・イソブテン共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体の単独の系についても同様の評価を行った。

【0039】光学特性を評価した結果を表3に示す。得られた成形体の屈折率は、N-メチルマレイミド・イソブテン共重合体の増加により小さくなる。アッペ数は逆に大きくなり、屈折率の波長依存性が小さくなったことを示す。アクリロニトリル・スチレン共重合体の複屈折は最も大きく、N-メチルマレイミド・イソブテン共重合体の割合が増加するにつれ小さくなる。さらに、得られた成形体（N-メチルマレイミド・イソブテン共重合体：アクリロニトリル・スチレン共重合体＝ $75:25$ および $50:50$ （重量%））の複屈折値は、N-メチルマレイミド・イソブテン共重合体よりも小さい。

【0040】比較例8

N-フェニルマレイミド・スチレン共重合体：アクリロニトリル＝ $25:75$ （重量%）の組成物を作成し、実施例3～6と同様の評価を行った。その結果、熱変形温度 116°C 、曲げ強度 $420\text{ kg}/\text{cm}^2$ 、曲げ弾性率 $32000\text{ kg}/\text{cm}^2$ 、黄色度 48.5 であった。こ

の組成物は、耐熱性の向上は見られるものの、機械特性に劣り実用的ではない。また、得られた試験片は黄着色が高いものであった。

【0041】比較例9

ポリカーボネート（パンライト；帝人化成製）について実施例3～6と同様の評価を行った。その結果、屈折率1.58、アッペ数29、複屈折110nmであった。ポリカーボネートは、本発明の樹脂組成物に比べてアッペ数が大きく、屈折率の波長依存性が大きいことが分かる。また、複屈折も本発明の樹脂組成物に比べ極めて大きい値である。

【0042】

【表1】

	アクリロニトリル含量 (重量%)	ガラス転移温度 (℃)	透明性
実施例1	25	117	透明
実施例2	30	121	透明
比較例1	6	103, 155	不透明
比較例2	11	102, 151	不透明
比較例3	20	105, 151	不透明
比較例4	46	107, 147	半透明
比較例5	57	109, 150	透明

	アクリルアミド・イソブテン樹脂 /アクリロニトリル・スチレン樹脂 (重量比)	熱変形温度 (℃)	曲げ強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	黄色度
実施例3	75/25	122	1320	38000	3.4
実施例4	50/50	115	1360	36000	3.3
実施例5	25/75	101	1340	34000	3.1
比較例6	100/0	142	1340	48000	3.3
比較例7	0/100	89	1280	33000	3.2

【0044】

【表3】

	アクリルアミド・イソブテン樹脂 /アクリロニトリル・スチレン樹脂 (重量比)	屈折率	アッペ数	複屈折 (nm)
実施例3	75/25	1.54	46	10
実施例4	50/50	1.55	41	30
実施例5	25/75	1.56	37	70
比較例6	100/0	1.53	53	35
比較例7	0/100	1.57	32	90

【0043】

【表2】

【0045】

【発明の効果】実施例より明かなように、本発明の樹脂組成物は、複屈折が小さく、耐熱性および機械特性に優れ、自動車分野、電気・電子分野、航空・船舶分野、住宅分野、医療分野、食品分野等の広い用途で極めて有用である。特に、光学レンズ、コンパクトディスク基板などの光学部品、および自動車用ウインド材料として有用である。